

Low crystallinity polypropylene used for mouldings or films

Patent number:	DE19727065	Also published as:
Publication date:	1998-01-02	<input checked="" type="checkbox"/> JP10007727 (A)
Inventor:	FUJITA TAKASHI [JP]; ISHII KOICHIRO [JP]	
Applicant:	mitsubishi chem corp [JP]	
Classification:		
- International:	C08F110/06; C08F4/646	
- European:	C08F110/06	
Application number:	DE19971027065 19970625	
Priority number(s):	JP19960164149 19960625	

Abstract of DE19727065

Polypropylene resins with the following properties are new: (1) melt flow ratio of 0.1-1000 g/10 minutes (at 23 deg C and 2.16 kg) ; (2) xylene solubility of 0.5-5 wt. % (at 23 deg C) ; (3) endothermic maximum m.pt. of 153-163 deg C measured by DSC ; (4) 0.01-3 wt. % eluated amount at a temperature below 80 deg C measured by cross-fractionation chromatography (CFC) ; and (5) isotactic Pentad-fraction (mmmm) of 92-98 wt. % measured by <13>C-NMR. The preparation of these resins is also claimed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 197 27 065 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 F 110/06
C 08 F 4/646

DE 197 27 065 A 1

⑯ Aktenzeichen: 197 27 065.4
⑯ Anmeldetag: 25. 6. 97
⑯ Offenlegungstag: 2. 1. 98

⑯ Unionspriorität:
164149/96 25.06.96 JP

⑯ Anmelder:
Mitsubishi Chemical Corp., Tokio/Tokyo, JP
⑯ Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑯ Erfinder:
Fujita, Takashi, Yokkaichi, Mie, JP; Ishii, Koichiro,
Yokkaichi, Mie, JP

⑯ Polypropylenharz und Verfahren zur Herstellung desselben

⑯ Es wird ein Polypropylenharz bereitgestellt, das die folgenden physikalischen Eigenschaften hat: (1) eine Fließfähigkeit (MFR) von 0,1 bis 1000 g/10 min, gemessen bei 230°C, unter einer Belastung von 2,16 kg; (2) bei 23°C eine Xylool-Löslichkeit (CXS) von 0,5 bis 5,0 Gew.-%; (3) eine endotherme HauptspitzenTemperatur (Tmp) von 153-163°C, wie sie an einer Schmelzkurve bestimmt wird, welche mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) gemessen wurde; (4) bei einer Temperatur von unter 80°C eine eluierte Menge von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, gemessen mit einem Querfraktions-Chromatograph (CFC); und (5) eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 92,0 bis 98,0 Gew.-%, gemessen durch ¹³C-NMR.

Es wird auch ein Verfahren zur Herstellung des oben genannten Polypropylenharzes bereitgestellt, das den Schritt eines Polymerisierens von Propylen in Gegenwart eines Katalysators umfaßt, welcher die Kombination der folgenden Komponenten (A), (B) und (C) enthält:

Komponente (A): eine feste Katalysatorkomponente, die durch Inkontaktrbringen einer Komponente (A1), welche eine feste Komponente ist, die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, mit einer Komponente (A2), welche eine Komponente aus einer Siliciumverbindung ist, die durch die allgemeine Formel $R^1R^{2,3-}Si(OR^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die ...

DE 197 27 065 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich ganz allgemein auf ein Propylenharz. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Propylenharz mit niedriger Kristallinität, das spezifische physikalische Eigenschaften hat und hinsichtlich Transparenz, Flexibilität und Schlagzähigkeit hervorragend ist.

5 Kristalline Polypropylene wurden bisher industriell produziert und im Hinblick auf ihre Charakteristika, wie z. B. hohe Kristallinität und hohe Stereoregularität, wurden sie auf verschiedenen Gebieten, wie z. B. in Kraftfahrzeugen und Haushaltselektrogeräten, verwendet. Dagegen wurden amorphe Polypropylene, d. h. ataktische Polypropylene normalerweise als Nebenprodukte, für die es keine Verwendung gibt, beseitigt. Allerdings haben 10 solche amorphen Polypropylene in den letzten Jahren auf einigen Gebieten Verwendung gefunden, z. B. in Klebstoffen. Außerdem haben Polypropylene mit niedriger Kristallinität, die Zwischenprodukte zwischen den obigen kristallinen und amorphen Polypropylene sind, z. B. Polypropylene, die eine niedrige endotherme HauptspitzenTemperatur (Tmp) und eine niedrige isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) haben, im Vergleich zu hochkristallinen Polypropylene hervorragende Flexibilität, Transparenz und Schlagzähigkeit. Im Hinblick auf 15 diese Charakteristika finden solche Propylene mit niedriger Kristallinität Verwendungen, die sich von denen hochkristallinen Polypropylene unterscheiden. Das heißt, solche Polypropylene mit niedriger Kristallinität werden zur Herstellung von Filmen, Folien usw. verwendet und fanden Anwendung beim Spritzgießen, Strangpressen usw. Herkömmliche Polypropylenharze mit niedriger Kristallinität enthalten ein Gemisch eines amorphen Polypropylenharzes oder eines Polypropylenharzes mit sehr niedriger Kristallinität und eines relativ hochkristallinen Polypropylenharzes. Wenn solche Harze zu einem Film geformt werden, neigt die amorphe Polypropylene-Komponente leicht dazu, aus dem Film auszubluten, wodurch die Oberfläche des Films klebrig wird. Außerdem kann die hochkristalline Polypropylenharz-Komponente ein Formteil liefern, das unzureichende 20 Flexibilität und Transparenz hat. Es war somit schwierig, ein Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität zu erhalten, das ein ausreichendes Niveau an Flexibilität und Transparenz hat und das ein nicht-klebriges Formteil liefern kann.

25 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, die oben genannten Probleme zu eliminieren und ein Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität bereitzustellen, das eine erhöhte Flexibilität, Transparenz und Schlagzähigkeit hat, und das ein nicht-klebriges Formteil bereitstellen kann.

30 Von den Erfindern der vorliegenden Erfindung wurde nun festgestellt, daß die obige Aufgabe durch ein Polypropylenharz, das eine Kombination spezieller physikalischer Eigenschaften aufweist, gelöst werden kann.

35 Somit stellt die vorliegende Erfindung ein Polypropylenharz bereit, das die folgenden physikalischen Eigenschaften hat:

- (1) eine Fließfähigkeit (MFR) von 0,1 bis 1000 g/10 min, gemessen bei 230°C unter einer Belastung von 35 2,16 kg;
- (2) bei 23°C eine Xylol-Löslichkeit (CXS) von 0,5 bis 5,0 Gew.-%;
- (3) eine endotherme HauptspitzenTemperatur (Tmp) von 153–163°C, wie sie an einer Schmelzkurve bestimmt wird, welche mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) gemessen wurde;
- (4) bei einer Temperatur von unter 80°C eine eluierte Menge von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, gemessen mit einem 40 Querfraktionierungs-Chromatograph (CFC); und
- (5) eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 92,0 bis 98,0 Gew.-%, gemessen durch ^{13}C -NMR.

45 Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung des oben genannten Polypropylenharzes bereit, das den Schritt eines Polymerisierens von Propylen in Gegenwart eines Katalysators umfaßt, welcher die Kombination der folgenden Komponenten (A), (B) und (C) enthält:

50 Komponente (A): eine feste Katalysatorkomponente, die durch Inkontaktbringen einer Komponente (A1), welche eine feste Komponente ist, die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, mit einer Komponente (A2), welche eine Komponente aus einer Siliciumverbindung ist, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^1\text{R}^2_{3-m}\text{Si}(\text{OR}^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe wie R^1 oder von dieser verschieden ist, oder eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq m \leq 3$) dargestellt wird; erhalten wird; Komponente (B): eine Komponente aus einer Organoaluminiumverbindung;

55 Komponente (C): eine Komponente aus einer Siliciumverbindung, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^4_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^5)_n$ (in der R^4 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq n \leq 4$) dargestellt wird.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Polypropylenharz

60 Das Polypropylen der vorliegenden Erfindung wird durch die folgenden physikalischen Eigenschaften charakterisiert.

65 Die Fließfähigkeit MFR ist im Bereich von 0,1 bis 1000 g/10 min, vorzugsweise von 0,1 bis 100 g/10 min, bevorzugter von 0,5 bis 50 g/10 min.

Wenn die MFR unter dem obigen Bereich liegt, ist die Formbarkeit des Polypropylenharzes zu einer Folie oder dergleichen schlecht, und wenn die Fließfähigkeit MFR den obigen Bereich übersteigt, ist die Festigkeit eines Produktes, wie z. B. eine Folie, verschlechtert.

Die Xylo-Löslichkeit (CXS) bei 23°C liegt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 4,0 Gew.-%. Wenn sie 5 Gew.-% übersteigt, neigt die gebildete Folie leicht dazu, klebrig zu sein, und wenn sie weniger als 0,5 Gew.-% beträgt, ist die Formbarkeit zu einer Folie schlecht.

Die endotherme Hauptspitzentemperatur (Tmp) auf einer Schmelzkurve, die durch Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters (DSC) erhalten wird, liegt im Bereich zwischen 153–163°C. Wenn die Peak-Temperatur höher als 163°C ist, ist die Kristallinität zu hoch, um das angestrebte Polypropylen mit niedriger Kristallinität zu erhalten, und wenn die Spitzentemperatur niedriger als 153°C ist, wird die Xylo-Löslichkeit (CXS) zu groß. Die endotherme Hauptspitzentemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 157–161°C.

Der Querfraktionierungs-Chromatograph (CFC) ist zur Untersuchung der Kristallinitätsverteilung eines Polymeren verwendbar. Unter Verwendung von o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel, ist die eluierte Menge bei einer Temperatur unter 80°C im Bereich von 0,1 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2,5 Gew.-%.

Das Eluat bei einer Temperatur unter 80°C entspricht dem sogenannten amorphen ataktischen Polypropylen. Wenn die eluierte Menge davon zu groß ist, wird die geformte Folie klebrig sein.

Die isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm), gemessen durch ^{13}C -NMR, liegt im Bereich von 92,0 bis 98,0%, vorzugsweise von 92,5 bis 97,0%, bevorzugter von 93,0 bis 96,5%.

Wenn die Fraktion zu hoch ist, ist die Kristallinität zu hoch, um das angestrebte Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität zu erhalten, und wenn die Fraktion zu niedrig ist, ist es wiederum nicht möglich, das angestrebte Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität zu erhalten, und zwar aufgrund des Vorliegens von ataktischem Polypropylen. Das Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität gemäß der vorliegenden Erfindung wird somit durch seine geringe bei einer Temperatur von unter 80°C im CFC eluierten Menge charakterisiert, obgleich es eine niedrigere Kristallinität hat als herkömmlich bekannte Propylenharze.

Herstellung

Es gibt keine besondere Beschränkung bei einem Verfahren zur Herstellung des Polypropylenharzes mit niedriger Kristallinität gemäß der vorliegenden Erfindung. Allerdings wird es vorzugsweise nach dem unten beschriebenen Verfahren hergestellt.

Somit wird das erfindungsgemäße Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität vorzugsweise durch die Polymerisation von Propylen unter Verwendung eines Katalysators, der die Kombination der folgenden Komponenten (A), (B) und (C) enthält, hergestellt. Wenn gewünscht, kann der Katalysator auch eine weitere Komponente, d. h. die vierte Komponente, zusätzlich zu den Komponenten (A), (B) und (C) enthalten.

Komponente (A): eine feste Katalysatorkomponente, die durch Inkontaktbringen einer Komponente (A1), welche eine feste Komponente ist, die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, mit einer Komponente (A2), welche eine Komponente aus einer Siliciumverbindung ist, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^1\text{R}^2_{3-m}\text{Si}(\text{OR}^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigtetige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe wie R^1 ist oder von dieser verschieden ist, oder eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq m \leq 3$) dargestellt wird, erhalten wird;

Komponente B: eine Komponente aus einer Organoaluminiumverbindung;

Komponente C: eine Komponente aus einer Siliciumverbindung, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^4_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^5)_n$ (in der R^4 eine Kohlenwasserstoffgruppe, R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq n \leq 4$) dargestellt wird.

(1) Feste Katalysatorkomponente

Die Komponente (A) des Katalysators der vorliegenden Erfindung ist ein Produkt, das durch Kontakt zwischen einer spezifischen festen Komponente (Komponente (A1)) und einer spezifischen Siliciumverbindung (Komponente (A2)) erhalten wird. Wenn gewünscht, kann die Komponente (A) der vorliegenden Erfindung zusätzlich zu den obigen drei essentiellen Komponenten auch andere Komponenten enthalten.

Komponente (A1)

Die feste Komponente der vorliegenden Erfindung ist eine feste Komponente für die stereospezifische Polymerisation von Propylen, die Titan, Magnesium und Halogen als essentielle Komponenten enthält. Die feste Komponente kann, wenn gewünscht, außer den drei essentiellen Elementen auch noch weitere Elemente enthalten. Die in der festen Komponente enthaltenen Elemente können in Form einer Verbindung vorliegen. Ferner können die Elemente wechselseitig verbunden sein.

Feste Komponenten, die Titan, Magnesium und Halogen enthalten, sind per se bekannt und werden zum Beispiel in den japanischen Patent-Offenlegungen Nr. 53-45688, 54-3894, 54-31092, 54-39483, 54-94591, 54-118484, 54-131589, 55-75411, 55-90510, 55-127405, 55-147507, 55-155003, 56-18609, 56-70005, 56-72001, 56-86905, 56-90807, 56-155206, 57-3803, 57-34103, 57-92007, 57-1 21003, 58-5309, 58-5310, 58-5311, 58-8706, 58-27732, 58-32604, 58-32605, 58-67703, 58-117206, 58-127708, 58-183708, 58-183709, 59-149905, 59-149906 und 63-108008 bekannt. Von diesen bekannten festen Komponenten kann irgendeine in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Magnesiumverbindungen, die als Magnesiumquelle dienen, können folgende umfassen: Magnesiumdihalogend, Dialkoxymagnesium, Alkoxytmagnesiumhalogenid, Magnesiumoxyhalogenid, Dialkylmagnesium, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Carbonsäuresalze von Magnesium usw. Die Magnesiumverbindungen sind vor-

zugsweise solche, die durch $Mg(OR^6)_{2-p}X_p$ (in der R^6 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, deren Kohlenstoffzahl vorzugsweise 1 bis 10 ist; X ein Halogen ist, und $0 \leq p \leq 2$) dargestellt wird, z. B. Magnesiumdihalogenid und Dialkoxymagnesium.

Titanverbindungen, die als Titanquelle dienen, können solche Verbindungen sein, die durch die allgemeine Formel $Ti(OR^7)_{4-q}X_q$ (worin R^7 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, deren Kohlenstoffzahl vorzugsweise 1 bis 10 ist; X ein Halogen ist, und $0 \leq q \leq 4$) dargestellt werden. Speziell können die Titanverbindungen die folgenden umfassen: $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O-i-C_3H_7)Cl_3$, $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)_2Cl$, $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(O-i-C_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(O-n-C_5H_11)Cl_3$, $Ti(O-n-C_6H_{13})Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-n-C_4H_9)_4$, $Ti(O-i-C_4H_9)_4$, $Ti(O-n-C_6H_{13})_4$, $Ti(O-n-C_6H_{17})_4$ und $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_4$.

Außerdem kann auch eine Molekularverbindung, die durch Reagierenlassen von TiX'_4 (in der X' Halogen ist) mit einem Elektronendonator, wie er später beschrieben werden wird, erhalten wird, als Titanquelle eingesetzt werden. Solche Molekularverbindungen können speziell folgende umfassen: $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$, $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$, $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$, $TiCl_4 \cdot CICOC_2H_5$, $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ usw.

Darüber hinaus können Titanverbindungen, wie z. B. $TiCl_3$ (das durch Reduzieren von $TiCl_4$ mit Wasserstoff, mit Aluminiummetall oder mit einer organometallischen Verbindung) erhalten werden kann, $TiBr_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_2$, $TiCl_2$, Dicyclopentadienyltitan dichlorid und Cyclopentadienyltitan trichlorid verwendet werden. Von diesen Titanverbindungen werden $TiCl_4$, $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ und $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ bevorzugt.

Im allgemeinen wird Halogen aus den obigen Halogenverbindungen von Magnesium und/oder Titan zugeführt. Alternativ kann es aus anderen Halogenquellen zugeführt werden, z. B. aus wohlbekannten Halogenierungsagentien, die Halogenverbindungen von Aluminium, beispielsweise $AlCl_3$, Halogenverbindungen von Silicium, beispielsweise $SiCl_4$, Halogenverbindungen von Phosphor, beispielsweise PCl_3 und PCl_5 , Halogenverbindungen von Wolfram, beispielsweise WCl_6 und Halogenverbindungen von Molybdän, beispielsweise $MoCl_5$ umfassen. Das in der Katalysatorkomponente enthaltene Halogen kann aus der aus Fluor, Chlor, Brom, Iod und Gemischen der genannten bestehenden Gruppe ausgewählt werden. In besonders bevorzugter Weise ist es Chlor.

Die feste Komponente zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich zu den oben genannten essentiellen Komponenten weitere Komponenten enthalten, z. B. Aluminiumkomponenten, wie $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-i-C_3H_7)_3$ und $Al(OCH_3)_2Cl$, und Borverbindungen, wie $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$ und $B(OC_6H_5)_3$. Diese Komponenten können in der festen Komponente als Aluminium- und Borkomponenten zurückbleiben.

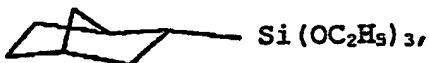
Darüber hinaus kann bei der Herstellung der festen Komponente ein Elektronendonator als innerer Donor verwendet werden. Die Elektronendonoren (innere Donoren), die zur Herstellung der festen Komponente verwendet werden können, können folgende umfassen: Sauerstoff-enthaltende Elektronendonoren, z. B. Alkohole, Phenole, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Ester von organischen oder anorganischen Säuren, Ether, Säureamide und Säureanhydride; und Stickstoff-enthaltende Elektronendonoren, wie z. B. Ammoniak, Amine, Nitrile und Isocyanate.

Die Elektronendonoren können speziell umfassen: (a) Alkohole, die 1 bis 18 Kohlenstoffe enthalten, z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Dodecanol, Octadecylalkohol, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol und Isopropylbenzylalkohol; (b) Phenole, die 6 bis 25 Kohlenstoffatome enthalten, und die Alkylgruppen enthalten können, z. B. Phenol, Kresol, Xylenol, Ethylphenol, Propylphenol, Isopropylphenol, Nonylphenol und Naphtholgruppen; (c) Ketone, die 3 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon, Acetoketon und Benzophenon; (d) Aldehyde, die 2 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Octylaldehyd, Benzaldehyd, Toluualdehyd und Naphthaldehyd; (e) Ester organischer Säuren, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten: Monoester organischer Säuren, z. B. Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Vinylacetat, Propylacetat, Octylacetat, Cyclohexylacetat, Cellosolv-Acetat, Ethylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylvalerat, Ethylstearat, Methylchloracetat, Ethylchloracetat, Methylmethacrylat, Ethylcrotonat, Cyclohexan-methylcarboxylat, Ethylbenzoat, Propylbenzoat, Butylbenzoat, Octylbenzoat, Cyclohexylbenzoat, Phenylbenzoat, Benzylbenzoat, Cellosolv-benzoat, Methyltoluylat, Ethyltoluylat, Amylitoluylat, Ethylethylbenzoat, Methylanisat, Ethylanisat, Ethylethoxybenzoat, γ -Butyrolacton, α -Valerolacton, Coumarin und Phthalid; und Ester organischer Polysäuren, z. B. Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diheptylphthalat, Diethylsuccinat, Dibutylmaleat, 1,2-Cyclohexandiethylcarboxylat, Ethylenkarbonat, Norbornan-dienyl-1,2-dimethylcarboxylat, Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-n-hexyl- und 1,1-Cyclobutan-diethylcarboxylat; (f) Ester anorganischer Säuren, die Kieselsäureester umfassen (ausgenommen Siliciumverbindungen, die durch die oben genannte allgemeine Formel $R^1R^2_3-mSi(OR^3)_m$ dargestellt werden), z. B. Ethylsilicat, Butylsilicat und Phenyltriethoxysilan; (g) Säurehalogenide, die 2 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Toluylsäurechlorid, Anissäurechlorid, Phthaloylchlorid und Isophthaloylchlorid; (h) Ether, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Methylether, Ethylether, Isopropylether, Butylether, Amylether, Tetrahydrofuran, Anisol und Diphenylether; (i) Amide, z. B. Säureamide, Benzoesäureamid und Toluylsäureamid; (j) Amine, z. B. Methylamin, Ethylamin, Diethylamin, Tributylamin, Piperidin, Tribenzylamin, Anilin, Pyridin, Picolin und Tetramethyldiamin; (k) Nitrile, z. B. Acetonitril, Benzonitril und Phenyllessigsäurenitril; (l) Alkoxyesterverbindungen, z. B. 2-(Ethoxymethyl)ethylbenzoat, 2-(t-Butoxymethyl)ethylbenzoat, 3-Ethoxy-2-ethylphenylpropionat, 3-Ethylethoxypropionat, 3-Ethoxy-2-s-ethylbutylpropionat und 3-Ethoxy-2-t-ethylbutylpropionat; und (m) Ketonesterverbindungen, z. B. 2-Ethylbenzoylbenzoat, 2-(4'-Methylbenzoyl)ethylbenzoat und 2-Benzoyl-4,5-ethyldimethylbenzoat.

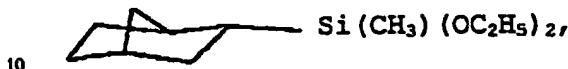
65 Die Elektronendonoren sind vorzugsweise Esterverbindungen organischer Säuren und Säurehalogenidverbindungen, bevorzugter Phthalsäurediesterverbindungen, Cellosolvacetatesterverbindungen und Phthalsäuredietheride.

Komponente (A2)

Die Siliciumverbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung wird durch eine allgemeine Formel $R^1R^2_{3-m}Si(OR^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe wie R^1 oder von dieser verschieden ist, oder eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 2 oder mehr Kohlenstoffatome enthält, und $1 \leq m \leq 3$) dargestellt. Die Siliciumverbindung kann ein Gemisch der Siliciumverbindungen sein, die durch die obige allgemeine Formel dargestellt werden. Wenn R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, so ist die verzweigte Kette vorzugsweise von einem Kohlenstoffatom, das einem Siliciumatom benachbart ist, aus verzweigt. Die verzweigte Kette ist vorzugsweise ein Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe (z. B. eine Phenylgruppe oder eine Methyl-substituierte Phenylgruppe). R^1 ist bevorzugt eine Gruppe, in der das Kohlenstoffatom einem Siliciumatom benachbart ist, d. h. das Kohlenstoffatom in α -Position ist ein sekundäres oder tertiäres, speziell ein tertiäres Kohlenstoffatom. Wenn R^1 eine verzweigtkettige Kohlenwasserstoffgruppe ist, ist die Anzahl der Kohlenstoffatome im allgemeinen 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10. Wenn R^1 eine cyclische Kohlenwasserstoffgruppe ist, beträgt die Anzahl der Kohlenstoffatome im allgemeinen 4 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10. R^2 ist eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe ist wie R^1 oder von dieser verschieden ist, oder R^2 ist eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe. Die Anzahl der Kohlenstoffatome ist dabei im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10. R^3 ist eine Kohlenwasserstoffgruppe, die 2 oder mehr Kohlenstoffatome hat und ist vorzugsweise eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, bevorzugter 2 bis 4, Kohlenstoffatomen.



5



10

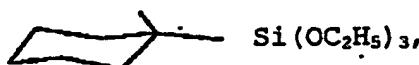


15

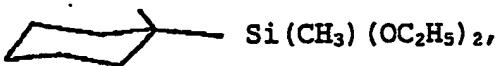


20

25

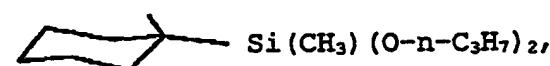


30



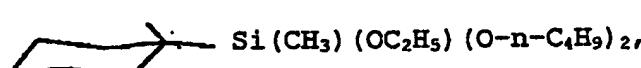
35

45

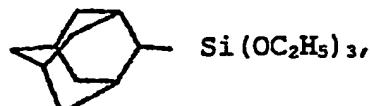


40

50



55



60

Wie oben festgestellt wurde, kann die Komponente (A) der vorliegenden Erfindung, wenn notwendig, zusätzlich zu den oben genannten essentiellen Komponenten wahlfreie Komponenten enthalten. Die folgenden Verbindungen werden in geeigneter Weise als derartige wahlfreie Komponenten eingesetzt.

65

(A) Vinylsilanverbindungen

Vinylsilanverbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung können eine Struktur haben, in der eine Vinylgruppe (CH₂=CH—) mindestens ein Wasserstoffatom in Monosilan (SiH₄) ersetzt und in der ein

Halogen (vorzugsweise Cl), eine Alkylgruppe (vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen), eine Arylgruppe (vorzugsweise Phenyl), eine Alkoxygruppe (vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen) oder dergleichen einige der verbleibenden Wasserstoffatome ersetzt.

Die Vinylsilanverbindungen können speziell die folgenden umfassen: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiH}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiH}_2$ (CH₃), $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{SiCl}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiH}(\text{Cl})(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{Si} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH} = \text{CH}_2)$, $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{SiH}_2$, $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

(B) Organometallische Verbindungen

Es können auch organometallische Verbindungen von Metallen, die zu den Gruppen I bis III des Periodensystems gehören, verwendet werden. Die organometallischen Verbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung haben mindestens eine Bindung organische Gruppe-Metall. Derartige organischen Gruppen sind typischerweise Kohlenwasserstoffgruppen, in denen die Anzahl der Kohlenstoffatome im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 ist. Mindestens eine Valenz des Metalls der organometallischen Verbindung ist mit einer organischen Gruppe befriedigt, wie das oben festgestellt ist, und die verbleibende Valenz (Valenzen) desselben (wenn es welche gibt) können mit einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Hydrocarbyloxygruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome kann im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, sein), oder mit einem weiteren Metall in derselben organometallischen Verbindung via Sauerstoffatom (z. B. $-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-$ im Fall von Methylalumoxan) oder dergleichen befriedigt sein.

Derartige organometallische Verbindungen können insbesondere folgende umfassen: (a) Organolithiumverbindungen, z. B. Methylolithium, n-Butyllithium und t-Butyllithium; (b) Organomagnesiumverbindungen, z. B. Butylethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Hexylethylmagnesium, Butylmagnesiumchlorid und t-Butylmagnesiumbromid; (c) Organozinkverbindungen, wie Diethylzink und Dibutylzink; und (d) Organoaluminiumverbindungen, wie z. B. Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumhalogenid, Diethylaluminiummethoxid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumdichlorid und Methylalumoxan. Organoaluminiumverbindungen sind besonders bevorzugt.

Jede der oben genannten optionalen Komponenten (A) und (B) kann einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehreren verwendet werden. Die Verwendung der optionalen Komponenten kann die Effekte der vorliegenden Erfindung verstärken.

Herstellung von Komponente (A)

Die Komponente (A) kann durch ein schrittweises oder gleichzeitiges Inkontaktbringen der oben beschriebenen essentiellen und optionalen Komponenten und Waschen des resultierenden Produktes mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. einem Kohlenwasserstofflösungsmittel oder einem halogenierten Kohlenwasserstofflösungsmittel, in einem Zwischenschritt oder in einem Endschritt hergestellt werden.

So kann die Komponente (A) in einem Zweistufenverfahren hergestellt werden, wobei die feste Komponente (A), die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, zuerst hergestellt wird, und das feste Produkt mit der Siliciumverbindung (A2) in Kontakt gebracht wird; oder sie kann nach einem Einstufenverfahren hergestellt werden, wobei die Siliciumverbindung (A2) in dem Verfahren der Herstellung der festen Komponente (A1) vorhanden sein gelassen wird, um so die Komponente (A) direkt herzustellen. Von diesen Verfahren ist das zuerst genannte Verfahren bevorzugt.

Die Bedingungen zur Durchführung des Kontaktes zwischen den Komponenten zur Bildung der Komponente (A) sind nicht besonders beschränkt, solange die angestrebten Wirkungen der vorliegenden Erfindung erreicht werden. Im allgemeinen werden allerdings die folgenden Bedingungen angewendet. Die Kontakttemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von etwa zwischen -50 bis etwa 200°C, vorzugsweise zwischen 0 und 100°C. Der Kontakt kann unter Anwendung mechanischer Mittel, wie z. B. einer Rotationskugelmühle, einer Vibrationsmühle, einer Strahlmühle oder einer Rührmühle durchgeführt werden, oder nach einem Verfahren erfolgen, das ein Verdünnen der Komponenten mit einem inerten Verdünnungsmittel und Röhren des Systems umfaßt. Das inerte Verdünnungsmittel kann ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Halogenkohlenwasserstoff oder ein Polysiloxan sein.

Obgleich die Mengen der jeweiligen Komponenten zur Bildung der Komponente (A) nicht in besonderer Weise limitiert sind, solange die beabsichtigten Effekte der vorliegenden Erfindung erzielt werden, können die folgenden Mengen im allgemeinen angewendet werden. Das Molverhältnis der Titanverbindung zu der Magnesiumverbindung kann im Bereich zwischen 0,0001 bis 1000, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10, liegen. Wenn eine Halogenverbindung als Halogenquelle verwendet wird, kann das Molverhältnis der Halogenverbindung zu der Magnesiumverbindung im Bereich zwischen 0,01 und 1000, vorzugsweise zwischen 0,1 und 100, liegen, und zwar ungeachtet der Tatsache, ob die Titanverbindung und/oder die Magnesiumverbindung ein Halogen enthält (enthalten) oder nicht. Die Siliciumverbindung, Komponente (A2), kann in einer solchen Menge verwendet werden, daß das Molverhältnis von Silicium zu Titan in der resultierenden Komponente (A) im Bereich zwischen 0,01 bis 1000, vorzugsweise 0,1 und 100, sein wird.

Wenn die Vinylsilanverbindung verwendet wird, kann sie in einer derartigen Menge verwendet werden, daß das Molverhältnis Vinylsilanverbindung zu der Titankomponente in der resultierenden Komponente (A) im Bereich zwischen 0,001 bis 1000, vorzugsweise zwischen 0,01 und 100, liegt. Wenn die Aluminium- und Borver-

bindungen verwendet werden, können die Molverhältnisse dieser Verbindungen zu der Magnesiumverbindung im Bereich zwischen 0,001 und 100, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1, liegen. Wenn der Elektronendonator verwendet wird, kann das Molverhältnis Elektronendonator zu der Magnesiumverbindung im Bereich zwischen 0,001 und 10, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5, liegen.

5 Die Komponente (A) kann hergestellt werden, indem die Komponenten (A1) und (A2), wenn notwendig, unter Verwendung weiterer Komponenten, wie z. B. einem Elektronendonator, zum Beispiel nach einem der folgenden Verfahren miteinander in Kontakt gebracht werden:

- 10 (a) ein Verfahren, bei dem ein Magnesiumhalogenid mit einem Elektronendonator, einer Titan-enthaltenden Verbindung, einer Siliciumverbindung und einem Sulfonat in Kontakt gebracht wird;
- (b) ein Verfahren, bei dem Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid mit einer Phosphorhalogenidverbindung behandelt wird, und das behandelte Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid mit einem Magnesiumhalogenid, einem Elektronendonator, einer Siliciumverbindung, einer Titanhalogenidverbindung und einem Sulfonat in Kontakt gebracht wird;
- 15 (c) ein Verfahren, bei dem ein Magnesiumhalogenid mit Titantetraalkoxid und einer speziellen polymeren Siliciumverbindung in Kontakt gebracht werden, die resultierende feste Komponente mit einem Titanhalogenid und/oder einem Siliciumhalogenid in Kontakt gebracht werden, das resultierende Reaktionsprodukt mit einem inerten organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird, und dann das Reaktionsprodukt mit einer Siliciumverbindung und einer Sulfonatverbindung, entweder gleichzeitig oder schrittweise, in Kontakt gebracht werden. Als polymere Siliciumverbindung werden solche bevorzugt, die durch die Formel $-(\text{SiH}(\text{R}^8)-\text{O}-)$ dargestellt werden (worin R^8 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, r einen solchen Polymerisationsgrad bezeichnet, daß die Viskosität der polymeren Siliciumverbindung im Bereich zwischen 1 und 100 Centistoke liegt. Spezifische bevorzugte Beispiele für die polymere Siliciumverbindung umfassen Methylhydropolysiloxan, Ethylhydropolysiloxan, Phenylhydropolysiloxan, Cyclohexylhydropolysiloxan, 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan und 1,3,5,7,9-Pentamethylcyclopentasiloxan);
- 20 (d) ein Verfahren, bei dem eine Magnesiumverbindung in Titantetraalkoxid und/oder einem Elektronendonator aufgelöst wird, eine feste Komponente mit einem Halogenierungsmittel oder einer Titanhalogenidverbindung abgeschieden wird, und die feste Komponente dann entweder gleichzeitig oder schrittweise mit einer Siliciumverbindung, einer Titanverbindung und einer Sulfonatverbindung in Kontakt gebracht wird;
- 25 (e) ein Verfahren, bei dem eine Organomagnesiumverbindung, z. B. ein Grignard-Reagenz mit einem Halogenierungsmittel, einem Reduktionsmittel oder dergleichen in Kontakt gebracht wird, das resultierende Produkt mit einem Elektronendonator, wenn notwendig, in Kontakt gebracht wird, und das dann resultierende Produkt entweder gleichzeitig oder schrittweise mit einer Siliciumverbindung, einer Titanverbindung und einer Sulfonatverbindung in Kontakt gebracht wird; und
- 30 (f) ein Verfahren, bei dem eine Alkoxy-magnesiumverbindung entweder gleichzeitig oder schrittweise mit einem Halogenierungsmittel und/oder einer Titanverbindung, einer Siliciumverbindung und einer Sulfonatverbindung in Gegenwart oder Abwesenheit eines Elektronendonors in Kontakt gebracht wird, oder indem diese separat miteinander in Kontakt gebracht werden.

40 Unter den oben angeführten Verfahren sind die Verfahren (a), (c), (d) und (f) bevorzugt. Die Komponente (A) kann mit einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel (z. B. Hexan, Heptan, Toluol oder Cyclohexan) oder einem halogenierten Kohlenwasserstofflösungsmittel (z. B. n-Butylchlorid, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol) in einem Zwischen- schritt oder einem abschließenden Schritt seiner Herstellung gewaschen werden.

45 Die Komponente (A) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann auch eine sein, die ein Vorpolymerisationsverfahren, das ein Polymerisieren einer Vinylgruppe enthaltenden Verbindung, z. B. ein Olefin, eine Dienverbindung oder Styrol, in Gegenwart der oben hergestellten Komponente (A) durchgemacht hat. Die Olefine, die für die Vorpolymerisation zu verwenden sind, haben 2 bis 20 Kohlenstoffatome und Beispiele dafür sind: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 3-Methylbuten-1,1-penten, 1-Hexen, 4-Methylpenten-1,1-Octen, 1-Decen, 1-Undecen und 1-Eicosen. Spezifische Beispiele für die Dienverbindungen können 1,3-Butadien, Isopren, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 2,4-Pentadien, 2,6-Octadien, cis-2,trans-4-Hexadien, trans-2,trans-4-Hexadien, 1,3-Heptadien, 1,4-Heptadien, 1,5-Heptadien, 1,6-Heptadien, 2,4-Heptadien, Dicyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien, Cyclopentadien, 1,3-Cycloheptadien, 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 1,9-Decadien, 1,13-Tetradecadien, p-Divinylbenzol, m-Divinylbenzol, o-Divinylbenzol und Di- cyclopentadien umfassen. Die Styrole können Styrol, α -Methylstyrol, Allylbenzol und Chlorstyrol umfassen.

55 Die Reaktionsbedingungen in dem oben genannten Vorpolymerisationsverfahren sind nicht in besonderer Weise eingeschränkt, solange die beabsichtigten Effekte der vorliegenden Erfindung erreicht werden; allerdings können die folgenden Bedingungen im allgemeinen angewendet werden. Die Menge der vorpolymerisierten, eine Vinylgruppe enthaltenden Verbindung kann im Bereich zwischen 0,01 bis 100 g, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 50 g, bevorzugter zwischen 0,5 und 10 g, pro 1 g der festen Katalysatorkomponente, liegen. Die Reaktions- temperatur kann bei der Vorpolymerisation im Bereich zwischen -150 bis 150°C , vorzugsweise zwischen 0 und 100°C , liegen. Die Reaktionstemperatur der Vorpolymerisation ist vorzugsweise niedriger als die der "Hauptpolymerisation" von Propylen. Im allgemeinen wird die Reaktion vorzugsweise unter Rühren ausgeführt. In diesem Fall kann ein inertes Lösungsmittel, z. B. n-Hexan oder n-Heptan, verwendet werden.

(2) Komponente aus einer Organoaluminiumverbindung

Die Organoaluminiumverbindung (Komponente (B)), die in der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, kann eine sein, die durch die allgemeine Formel $R^9_3\cdots AlX_3$ oder $R^{10}_3\cdots Al(OR^{11})_3$ (in der R^9 und R^{10} jeweils eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff darstellen, R^{11} eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, X ein Halogen ist, und s und t $0 \leq s < 3, 0 < t < 3$ sind) dargestellt wird. Spezifische Beispiele umfassen (a) Trialkylaluminium, z. B. Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium und Tridecylaluminium; (b) Alkylaluminiumhalogenide, z. B. Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und Ethylaluminiumdichlorid; (c) Alkylaluminiumhydride, z. B. Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid; und (d) Alkylaluminiumalkoxide, z. B. Diethylaluminiummethoxid und Diethylaluminiumphenoxid.

Diese Organoaluminiumverbindungen (a) bis (d) können in Kombination eingesetzt werden. Beispielsweise kann die Kombination aus Triethylaluminium und Diethylaluminiummethoxid, die Kombination aus Diethylaluminiummonochlorid und Diethylaluminiummethoxid, die Kombination aus Ethylaluminiumdichlorid und Ethylaluminiumdiethoxid, die Kombination aus Triethylaluminium, Diethylaluminiummethoxid und Diethylaluminiummonochlorid, usw. verwendet werden.

Zusätzlich können die organischen Aluminiumverbindungen (a) bis (d) mit Alumoxanen, z. B. Methylalumoxan, Ethylalumoxan und Isobutylalumoxan, kombiniert werden.

(3) Komponente aus Siliciumverbindung

Die Siliciumverbindung (Komponente (C)), die in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, wird durch die allgemeine Formel $R^4-nSi(OR^5)_n$ (in der R^4 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq n \leq 4$) dargestellt. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in R^4 liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20; und die Anzahl der Kohlenstoffatome in R^5 liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 10.

$(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_3H_7)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_4H_9)_3$,
 $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-t-C_4H_9)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_6H_{13})_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_5H_{17})$,
 $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_{10}H_{21})_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(OC_2H_5)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_3H_7)_3$,
 $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_4H_9)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-t-C_4H_9)_3$,
 $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_6H_{13})_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_6H_{17})_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_{10}H_{21})_3$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(OC_2H_5)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-i-C_3H_7)_3$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-i-C_4H_9)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-t-C_4H_9)_3$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_6H_{13})_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_6H_{17})_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_{10}H_{21})_3$,
 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_3H_7)$, $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)$, $(CH_3)_3Si(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_5H_{17})$,
10



15

20

$Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$

25

$Si(OC_2H_5)_3$

30

$Si(OC_2H_5)_3$

35

$Si(OC_2H_5)_3$

40

$Si(OC_2H_5)_2$

45

$Si(CH_3)(O-n-C_3H_7)_2$

50

55

$Si(CH_3)(O-n-C_4H_9)_2$

60

$Si(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)$

65

$Si(OC_2H_5)_3$

In der Polymerisation von Propylen gemäß der vorliegenden Erfindung sind die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C), die verwendet werden sollen, nicht besonders beschränkt, solange die vorteilhaften Effekte der vorliegenden Erfindung erzielt werden. Allerdings können die folgenden Mengen im allgemeinen verwendet werden. Das Molverhältnis der Komponente (B) zu der Titanverbindung der Komponente (A) kann im Bereich zwischen 0,001 und 10 000, vorzugsweise zwischen 1 und 1000, liegen. Das Molverhältnis der Komponente (C) zu der Komponente (B) kann im Bereich zwischen 0,001 und 1000, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10, noch bevorzugter zwischen 0,05 und 2 liegen. 5

Polymerisation von Propylen

Die Polymerisation von Propylen zur Herstellung des Polypropylens mit niedriger Kristallinität gemäß der vorliegenden Erfindung kann unter Anwendung irgendwelcher Polymerisationstechniken durchgeführt werden, beispielsweise als Aufschämmungspolymerisation unter Verwendung eines Kohlenwasserstofflösungsmittels, als lösungsmittelfreie Flüssigphasenpolymerisation (Polymerisation in Masse), Lösungspolymerisation und Polymerisation in der Dampfphase. Im Fall einer Aufschämmungspolymerisation können aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, z. B. Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol und Toluol oder Gemische der genannten, als Lösungsmittel verwendet werden. Darüber hinaus kann die Polymerisation eine kontinuierliche Polymerisation, eine Chargen-Polymerisation, eine Mehrstufen-Polymerisation oder eine Polymerisation, die den Schritt einer Vorpolymerisation beinhaltet, sein. Die Polymerisationstemperatur kann im allgemeinen im Bereich zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise zwischen 50 und 150°C, liegen. Der Polymerisationsdruck kann im Bereich zwischen Atmosphärendruck und etwa 300 kg/cm², vorzugsweise zwischen Atmosphärendruck und 100 kg/cm², sein. Wie bekannt ist, kann Wasserstoff bei der Polymerisation als Molekulargewichts-Modifikationsmittel eingesetzt werden. 10

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung näher, sollen sie aber nicht auf diese beschränken. 15

Die folgenden Verfahren und Apparaturen wurden zur Messung der physikalischen Eigenschaften der Polypropylene, die in den Beispielen erhalten wurden, eingesetzt. 20

MFR

Apparatur: Apparat zur Messung des Schmelzfluß-Index, hergestellt von Takara Co., Ltd. 30
Meßverfahren gemäß JIS-K6758

CXS

Meßverfahren: eine Probe (etwa 5 g) wurde genau abgemessen und vollständig in Xylool (300 ml) bei 140°C aufgelöst, dann wurde die Lösung auf 23°C abgekühlt und 12 Stunden stehengelassen. Danach wurde eine Filtration durchgeführt und die Feststoffmenge, die im Filtrat aufgelöst war, wurde isoliert. Das Gewichtsverhältnis des isolierten Feststoffs zur Probe wurde bestimmt. 35

Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC)

Apparatur: DSC-2, hergestellt von PERKIN-ELMER Co., Ltd. 40
Meßverfahren: eine Probe (etwa 5 mg) wurde in 3 Minuten bei 200°C geschmolzen, dann wurde die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 10 g/min auf 30°C verringert. Danach wurde die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 10 g/min auf 200°C erhöht. Auf diese Weise wurde eine Schmelzkurve erhalten; aus der Kurve wurde eine endotherme HauptspitzenTemperatur (Tmp) bestimmt. 45

Querfraktionierungs-Chromatograph (CFC)

Apparatur: Querfraktionierungs-Chromatograph D150A, hergestellt von Mitsubishi Chemical Co., Ltd. 50
Meßverfahren: eine Probe Polymerlösung (Lösungsmittel: o-Dichlorbenzol) wurde einer Temperaturerhöhungs-Elutionsfraktionierung (TREF) zugeführt, wobei die Temperatur der Lösung in 24 Stunden von 0°C auf 140°C erhöht wurde. Auf diese Weise wurde eine Elutionskurve erhalten und daraus das Gewichtsverhältnis der bei einer Temperatur von unter 80°C eluierten Polymerfraktion zu dem Gesamtpolymer bestimmt. 55

¹³C-NMR

Apparatur: GSX-270, hergestellt von JEOL LTD. 60
Meßverfahren: das Protonen-Entkopplungsverfahren wurde bei einer Meßtemperatur von 130°C unter Verwendung von o-Dichlorbenzol/schweres Benzol als Lösungsmittel durchgeführt, wobei das Gewichtsverhältnis der mmmmm-Komponente zu dem Gesamtpolymer bestimmt wurde.

Beispiel 1

Herstellung von Komponente (A)

200 ml dehydratisiertes und deoxidiertes n-Heptan wurden in einen ausreichend mit Stickstoff gespülten Kolben gefüllt, dann wurden 0,4 Mol MgCl₂ und 0,8 Mol Ti(O-n-C₄H₉)₄ zur Durchführung der Reaktion bei 95°C

für 2 Stunden gefüllt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur des Systems auf 40°C verringert. Danach wurden 48 ml Methylhydropolysiloxan (20 Centistoke) in den Kolben gegeben, um eine Reaktion über 3 Stunden durchzuführen. Die resultierende feste Komponente wurde mit n-Heptan gewaschen.

Als nächstes wurden 50 ml n-Heptan, das in der gleichen Weise wie oben gereinigt worden war, in einen in ausreichender Weise mit Stickstoff gespülten Kolben eingeführt, danach wurden 0,24 Mol, auf Mg-Atombasis, der obigen synthetisierten festen Komponente in den Kolben gegeben. Danach wurden 0,4 Mol SiCl₄ mit 25 ml n-Heptan vermischt; das Gemisch wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten bei 30°C in den Kolben eingeleitet, und das Gemisch wurde bei 70°C 3 Stunden lang reagieren gelassen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt mit n-Heptan gewaschen. Danach wurden 1,6 ml (CH₃)₃CSi(CH₃) (OC₂H₅)₂ als Siliciumverbindung in den Kolben gegeben, so daß das Reaktionsprodukt damit in Kontakt gebracht wurde. Nachdem der Kontakt hergestellt worden war, wurde das resultierende Produkt ausreichend mit n-Heptan gewaschen, wobei eine Komponente (A) erhalten wurde, die Magnesiumchlorid als Hauptkomponente enthielt. Der Titangehalt in der Komponente (A) war 2,3 Gew.-%.

15 Polymerisation von Polypropylen

500 ml ausreichend dehydratisiertes und deoxidiertes n-Heptan, 125 ml Triethylaluminium als Komponente (B), 20,8 mg (CH₃)₃CSi(CH₃) (OC₂H₅)₂ als Komponente (C) und 15 mg der oben hergestellten Komponente (A) wurden in einen Stainless-Steel-Autoklaven mit einem Innenvolumen von 1,5 Liter, der mit einem Rührer und einem Thermostaten ausgestattet war, gegeben. Danach wurden 60 ml Wasserstoff in den Autoklaven eingeleitet, und es wurden Temperatur und Druck des Systems zur Durchführung der Polymerisation von Propylen unter den folgenden Bedingungen erhöht: Polymerisationsdruck = 5 kg/cm² G, Polymerisationstemperatur = 75°C und Polymerisationszeit = 2 Stunden. Nach Beendigung der Polymerisation wurde die resultierende Polymer-Aufschämmung einer Filtration unterzogen, um das Polymer abzutrennen. Danach wurde das Polymer getrocknet. Als Resultat wurden 289,5 g Polymer erhalten. Aus dem Filtrat wurden 0,48 g Polymer erhalten. Das erhaltene Polymer hatte eine MFR von 4,5 g/10 min, eine Xylool-Löslichkeit (CXS) bei 23°C von 2,8 Gew.-%, eine Spitzentemperatur (T_{mp}) von 160,1°C auf einer Schmelzkurve, die durch DSC erhalten wurde, bei einer Temperatur von unter 80°C eine eluierte Menge von 0,52 Gew.-%, gemessen durch CFC, und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 96,0%, gemessen durch NMR.

30 Beispiel 2

Herstellung von Komponente (A)

100 ml dehydratisiertes und deoxidiertes Toluol wurden in einen in ausreichender Weise mit Stickstoff gespülten Kolben gegeben, dann wurden 20 g Mg(OEt)₂ unter Herstellung einer Suspension in den Kolben eingeführt. Danach wurden 60 ml TiCl₄ in den Kolben gegeben und die Temperatur des Systems von Raumtemperatur auf 90°C erhöht. Danach wurden 3,3 ml Cellosolvacetat in den Kolben eingeleitet und die Temperatur auf 100°C erhöht, um dann eine 3-stündige Reaktion durchzuführen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt ausreichend mit Toluol gewaschen. Danach wurden 100 ml TiCl₄ und 100 ml Toluol in den Kolben eingeleitet, um eine 3-stündige Reaktion bei 110°C durchzuführen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt ausreichend mit n-Heptan gewaschen.

Als nächstes wurden 50 ml n-Heptan, das in der gleichen Weise wie oben gereinigt worden war, in einen in ausreichender Weise mit Stickstoff gespülten Kolben gegeben; dann wurden 5 g der oben genannten synthetisierten festen Komponente, 0,5 ml Divinyldimethylsilan, 1,1 ml (i-C₃H₇)₂Si(OC₂H₅)₂ und 3,6 g Al(n-C₅H₁₁)₃ in den Kolben gegeben, wo sie bei 50°C 2 Stunden lang miteinander in Kontakt gebracht wurden. Danach wurde das resultierende Produkt in ausreichender Weise mit n-Heptan unter Herstellung einer Komponente (A) gewaschen. Der Titangehalt der Komponente (A) war 2,9 Gew.-%.

50 Polymerisation von Propylen

Die Polymerisation von Propylen wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt, außer daß die Polymerisationstemperatur in 85°C geändert wurde, und daß 27,0 ml (CH₃)₃CSi(CH₃) (O-n-C₄H₉)₂ als Komponente (C) verwendet wurden. Das Resultat war, daß 301,7 g Polymer erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 0,66 g Polymer erhalten. Das Polymer hatte eine MFR von 6,2 g/10 min, eine Xylool-Löslichkeit (CXS) bei 23°C von 3,7 Gew.-%, eine Spitzentemperatur (T_{mp}) von 157°C auf einer Schmelzkurve, die durch DSC erhalten worden war, eine bei einer Temperatur von unter 80°C eluierte Menge von 0,67 Gew.-%, gemessen durch CFC, und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 96,0%, gemessen durch NMR.

60 Beispiele 3 bis 5

Unter Verwendung der festen Katalysatorkomponente (Komponente (A)) von Beispiel 1 wurde dieselbe Polymerisation wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß Siliciumverbindungen, wie sie in Tabelle 1 dargestellt sind, als die Komponente (C) verwendet wurden. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

65 Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine feste Katalysatorkomponente in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, außer daß

(CH₃)₃CSi(CH₃)(OC₂H₅)₂ als Komponente (A2) nicht eingesetzt wurde, hergestellt. Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das Resultat war, daß 168,6 g Polymer erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 1,10 g Polymer erhalten. Das erhaltene Polymer hatte eine MFR von 7,8 g/10 min, eine Xylo-Löslichkeit (CXS) bei 23°C von 6,7 Gew.-%, bei einer Schmelzkurve, die durch DSC erhalten wurde, eine Spitzentemperatur (Tmp) von 152,5°C, bei einer Temperatur von unter 180°C eine eluierte Menge von 3,5 Gew.-%, gemessen durch CFC, und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 92,0%, gemessen durch NMR.

5

Vergleichsbeispiel 2

10

Unter Verwendung der festen Katalysatorkomponente (Komponente (A)) von Beispiel 1 wurde dieselbe Polymerisation wie in Beispiel durchgeführt, außer daß die Komponente (C) (CH₃)₃CSi(CH₃)(OC₂H₅)₂ nicht verwendet wurde. Das Ergebnis war, daß 234,6 g Polymer erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 1,20 g Polymer erhalten. Das erhaltene Polymer hatte eine MFR von 6,6 g/10 min, eine Xylo-Löslichkeit (CXS) bei 23°C von 5,5 Gew.-%, bei einer Schmelzkurve, die durch DSC erhalten wurde, eine Spitzentemperatur (Tmp) von 154,8°C, bei einer Temperatur von unter 180°C eine eluierte Menge von 3,50 Gew.-%, gemessen durch CFC, und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 93,0%, gemessen durch NMR.

15

Vergleichsbeispiel 3

20

150 ml dehydratisiertes und deoxidiertes n-Heptan wurden in einen ausreichend mit Stickstoff gespülten Kolben gegeben, danach wurden 60 ml TiCl₄ in den Kolben geleitet. Andererseits wurden 120 ml n-Heptan und 9,5 g Diethylaluminiumchlorid in einen Tropftrichter gefüllt. Der Kolben wurde auf -10°C gekühlt; und Diethylaluminiumchlorid wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 3 Stunden aus dem Tropftrichter zu dem Inhalt des Kolbens gegeben. Die Reaktion wurde für eine weitere Stunde bei -10°C ablaufengelassen. Die Temperatur des Systems wurde dann über 1 Stunde auf 65°C erhöht und die Reaktion für eine weitere Stunde ablaufengelassen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt in ausreichender Weise mit n-Heptan gewaschen, wobei eine feste Titantrichlorid-Zusammensetzung erhalten wurde.

25

Als nächstes wurde eine gemischte Lösung aus 250 ml n-Heptan und 100 ml Diisoamylether zu der oben erhaltenen Titantrichlorid-Zusammensetzung gegeben, um eine 1-stündige Reaktion bei 35°C durchzuführen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt in ausreichender Weise mit n-Heptan gewaschen. Danach wurde eine gemischte Lösung aus 250 ml n-Heptan und 120 ml TiCl₄ für 2 Stunden bei 65°C mit dem obigen Reaktionsprodukt in Kontakt gebracht. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt in ausreichender Weise mit n-Heptan unter Erhalt einer festen Katalysatorkomponente gewaschen.

30

Polymerisation von Propylen

35

500 ml ausreichend dehydratisiertes und deoxidiertes n-Heptan, 500 mg Diethylaluminiumchlorid und 50 mg der oben hergestellten festen Katalysatorkomponente wurden in einem Stainless-Steel-Autoklaven mit einem Innenvolumen von 1,5 Liter, der mit einem Rührer und einem Thermostaten ausgestattet war, gegeben. Dann wurden 350 ml Wasserstoff in den Autoklaven geleitet und die Temperatur und der Druck des Systems wurden zur Durchführung der Polymerisation von Propylen unter den folgenden Bedingungen erhöht: Polymerisationsdruck = 5 kg/cm² G, Polymerisationstemperatur = 65°C und Polymerisationszeit = 2 Stunden. Nachdem die Polymerisation beendet war, wurde die resultierende Polymer-Aufschämmung zur Abtrennung des Polymeren einer Filtration unterzogen; danach wurde das Polymer getrocknet. Das Ergebnis war, daß 79,7 g Polymer erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 2,8 g Polymer erhalten. Das erhaltene Polymer hatte eine MFR von 8,1 g/10 min, eine Xylo-Löslichkeit (CXS) bei 23°C von 3,4 Gew.-%, bei einer durch DSC erhaltenen Schmelzkurve eine Spitzentemperatur (Tmp) von 159,8°C, eine bei einer Temperatur von unter 80°C eluierte Menge von 5,1 Gew.-%, gemessen durch CFC und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 91,5%, gemessen durch NMR.

40

Die Resultate der obigen Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

45

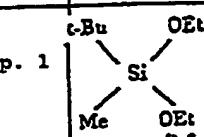
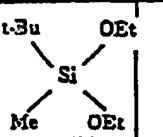
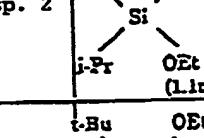
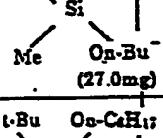
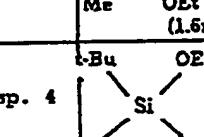
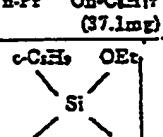
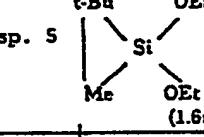
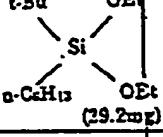
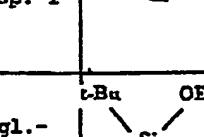
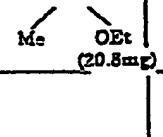
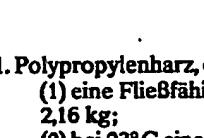
50

55

60

65

Tabelle 1

5	Bei- spiel Nr.	Komponente (Al) (Menge)	Komponente (C) (Menge)	Polymer- ausbeute g	MFR	CXS Gew.-%	Tmp °C	Eluierte Menge (CFC, unter 80°C) Gew.-%	mmmm
					g/10 min				
10	Bsp. 1			289,5	4,5	2,8	160,1	0,62	96,0
15	Bsp. 2			301,7	6,2	3,7	157,3	0,67	96,0
20	Bsp. 3			283,4	4,1	3,2	157,6	0,64	95,0
25	Bsp. 4			255,7	4,3	3,0	158,6	0,61	95,0
30	Bsp. 5			243,8	5,8	3,2	158,0	0,71	95,0
35	Vgl.- Bsp. 1	—		168,6	7,8	6,7	152,5	3,5	92,0
40	Vgl.- Bsp. 2		—	234,6	6,6	5,5	154,8	3,5	93,0
45	Vgl.- Bsp. 3	—	—	79,7	8,1	3,4	159,8	5,1	91,5

Patentansprüche

60 1. Polypropylenharz, das die folgenden physikalischen Eigenschaften hat:
 (1) eine Fließfähigkeit (MFR) von 0,1 bis 1000 g/10 min, gemessen bei 230°C, unter einer Belastung von 2,16 kg;
 (2) bei 23°C eine Xylool-Löslichkeit (CXS) von 0,5 bis 5,0 Gew.-%;
 (3) eine endotherme HauptspitzenTemperatur (Tmp) von 153—163°C, wie sie an einer Schmelzkurve bestimmt wird, welche mit einem Differential-Scanning Kalorimeter (DSC) gemessen wurde;
 (4) bei einer Temperatur von unter 80°C eine eluierte Menge von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, gemessen mit einem Querfraktionierungs-Chromatograph (CFC); und

(5) eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 92,0 bis 98,0 Gew.-%, gemessen durch ^{13}C -NMR.
 2. Verfahren zur Herstellung eines Polypropylenharzes nach Anspruch 1, das den Schritt eines Polymerisierens von Propylen in Gegenwart eines Katalysators umfaßt, welcher die Kombination der folgenden Komponenten (A), (B) und (C) enthält:

Komponente (A): eine feste Katalysatorkomponente, die durch Inkontaktbringen einer Komponente (A1), welche eine feste Komponente ist, die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, mit einer Komponente (A2), welche eine Komponente aus einer Siliciumverbindung ist, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^1\text{R}^2_{3-m}\text{Si}(\text{OR}^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe wie R^1 oder von dieser verschieden ist, oder eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq m \leq 3$) dargestellt wird;

5

Komponente (B): eine Komponente aus einer Organoaluminiumverbindung;

Komponente (C): eine Komponente aus einer Siliciumverbindung, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^4_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^5)_n$ (in der R^4 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq n \leq 4$) dargestellt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -